

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194079

(P2002-194079A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

C 0 8 G 69/28

C 0 8 G 69/28

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-390293(P2000-390293)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 黒瀬 英之

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

(72) 発明者 田中 一實

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重縮合反応の制御を自動的かつ速やかに行うことにより、所望の高分子量ポリアミドを高効率かつ安定した品質で得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 キシリレンジアミンまたはビスアミノメチルシクロヘキサンと、ジカルボン酸とを原料モノマーとしたポリアミドの製造方法であって、近赤外分光分析計を用いて重合工程における (A) 反応内容物中の原料モノマーのモル比の測定、及び (B) 反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、又は熔融粘度を測定し、これらの測定値から、反応内容物のモル比を調節すると共に、重合工程の圧力・温度条件の切替え、および重合反応終了点の判断を行うことを特徴とするポリアミドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キシリレンジアミンまたはビスアミノメチルシクロヘキサンを80モル%以上含むジアミンと、炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸を80モル%以上含むジカルボン酸とを原料モノマーとした熔融重合法によるポリアミドの製造方法であって、近赤外分光分析計を用いて重合工程における（A）反応内容物中の原料モノマー（未反応モノマーと反応したモノマーを含む。以下同じ）であるジアミンとジカルボン酸のモル比の測定、及び（B）反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、熔融粘度から選ばれた少なくとも一つ以上の測定を行い、これらの測定値から、反応内容物の当該モル比を必要に応じて所望のモル比に調節すると共に、重合工程の圧力・温度条件の切替え、および重合反応終了点の判断を行うことを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項2】 キシリレンジアミンの70モル%以上がメタキシリレンジアミンである請求項1記載のポリアミドの製造方法。

【請求項3】 ビスアミノメチルシクロヘキサンの70モル%以上が1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンである請求項1記載のポリアミドの製造方法。

【請求項4】 炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸である請求項1記載のポリアミドの製造方法。

【請求項5】 熔融重合が回分式重合装置を用いて行われることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項6】 回分式重合装置を用いた熔融重合法が加熱熔融したジカルボン酸中にジアミンを滴下して重合させる方法である請求項5記載のポリアミドの製造方法。

【請求項7】 熔融重合が連続式重合装置を用いて行われることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項8】 熔融重合が回分式重合装置と連続式重合装置とを組み合わせで行われることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項9】 熔融重合法が無溶媒下で行われることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項10】 熔融重合により得られるポリアミドの分子量が8000ないし30000の範囲である請求項1ないし9のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形材料や包装材料として有用なポリアミドの製造方法に関する。更に詳しくは、熔融重合によるポリアミドの製造方法において、重合工程における反応内容物中の原料モノマー（未反応モノマーと反応したモノマーを含む。以下同じ）で

あるジアミンとジカルボン酸とのモル比（以下単に「モル比」ということがある）、及び分子量などの物性を近赤外分光分析計を用いて迅速に測定し、それらの制御を自動的かつ速やかに行うことにより、所望のポリアミドを高効率かつ安定した品質で得られる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、ポリアミドはモノマーであるジアミンとジカルボン酸の脱水重縮合により製造され、ポリアミドの融点以上の反応温度にて重合させる熔融重合法が一般的な製造方法である。この製造方法ではモル比や反応時間などの反応条件を設定値に保ち、常に均一で安定した品質のポリアミドを製造することが重要である。従って、モル比、反応時間、反応温度および反応圧力などの反応条件を設定値に維持する等の種々の方法が採られている。

【0003】しかしながら、上記反応条件が装置の特性、内部要因および外部要因に由来する変動を受けるため、これらを常に設定値に維持することは一般的に困難であり、ポリアミドの重合工程において、モル比、分子量、相対粘度、熔融粘度などのポリアミドの諸物性等のいくつかを経時的に測定することで重合を制御すると共に、工程の切替え、反応終了点の判断を行っている。

【0004】これまで、重合工程におけるポリアミドの物性は幾つかの異なった分析方法により測定されていた。例えば、数平均分子量は、まずポリアミドを特定の溶媒に溶解させ、カルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を中和滴定により求めた後、これら分析値を用いて算出される。またポリアミドの相対粘度は、ポリアミドを濃硫酸に溶解させ、粘度計を用いて溶液の落下秒数を濃硫酸のみの落下秒数と比較することで求められる。

【0005】このような分析方法を用いて重合工程におけるポリアミドの物性を経時的に測定するためには、熔融重合装置からのサンプリングが不可欠であるが、サンプリングに要する時間がかかることやサンプリング点数の複数化、加えてサンプリング作業自体が重合工程に対する外乱要因の一つになるため、あまり好ましい方法ではなかった。しかも、サンプリングから物性値の分析結果が判明するまで通常2～4時間以上の時間が必要であるため、現実的にはリアルタイムで重合工程におけるポリアミドの物性を測定することは不可能であり、重合の制御を迅速に実施することはできなかった。

【0006】特公昭48-36957号公報には、ポリアミドの連続重合における物性のリアルタイム測定として粘度計を用いることが提案されている。しかし、粘度計は熔融粘度のみしか測定することができず、モル比や末端基濃度といった物性を測定することはできないため、重合を制御するうえでは不十分であった。

【0007】近年、ポリエステル等の重合の際に、近赤外分光分析計を用いてポリマーの諸物性をオンラインで

測定する方法が提案されている。近赤外光は紫外光や赤外光と比較して透過性に優れているため、非破壊分析やリアルタイム分析に非常に適している。しかしこれまでは、光源の安定性、分光システム、検出器およびスペクトルを解析するコンピュータのハード面、ソフト面で問題点が多く、実用化されるまでには至っていなかったが近年の技術の発展に伴い、これら多くの問題が解決された近赤外分光分析計が市販されるようになった。

【0008】特開平2-306937号公報、特開平10-182802号公報、特開平11-60711号公報、及び特開平11-315137号公報には、ポリエステル製造工程において、ポリエステルの諸物性値を近赤外分光分析計を用いて測定し、得られた測定値を用いて反応条件を制御する方法がそれぞれ提案されている。しかしながら、いずれの公報においても近赤外分光分析計を用いて高分子量のポリアミドを得る際の反応条件を制御するために物性値等を測定することについては何ら記述がされていない。

【0009】特開平6-322054号公報には、フェノール樹脂の製造工程において、近赤外分光分析計を用いて系内成分量を測定し、その物理量から反応進行度を測定しながら反応を行う方法が提案されている。しかしながら、該公報においてもポリアミドの製造工程における反応を制御することについては何ら記述がない。

【0010】特表平10-504390号公報には、近赤外分光分析計を用いてアミド溶媒と芳香族ポリアミドとからなる溶液の濃度を測定し、溶液中の溶媒の量を制御する方法が開示されている。しかしながら、該公報における重合方法は溶液重合法であり、溶液重合法における測定については何ら明らかにされていない。しかも、測定項目は溶液中のポリマー濃度であり、ポリアミド自体の物性を測定することに関しては何ら記述がない。

【0011】特表平10-509760号公報には、近赤外分光分析計を用いて連続溶液重合におけるポリアミドの製造方法が開示されている。当該公報にはカルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を測定し、ジアミンの注入量を制御することでカルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度の比を制御することにより目的のポリアミドに制御し、反応装置内の固形分の形成を防止している。しかし、本公報の具体例としては、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンからのポリアミドを製造する場合の近赤外分光分析計による測定に限定され、他のジアミン、例えばキシリレンジアミンもしくはビスアミノメチルシクロヘキサンを用いた場合の近赤外分光分析計による測定の実施態様について何ら明らかにされていない。

【0012】また、当該公報において開示されているのは、近赤外分光分析計を用いて特定の多段式反応器における連続溶液重合方法であり、回分式溶液重合の場合について何ら記述がない。しかも、末端基以外の物性、例えばモル比、分子量、相対粘度および溶液粘度などを直

接近赤外分光分析計を用いて測定することに関しても何ら明らかにされていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、近赤外分光分析計を用いて重合工程における(A)反応内容物中の原料モノマーであるジアミンとジカルボン酸のモル比の測定、及び(B)反応内容物の反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、溶液粘度から選ばれた少なくとも1種以上とを迅速に測定し、これらの測定値から重縮合反応の制御を自動的かつ速やかに行うことにより、所望の高分子量ポリアミドを高効率かつ安定した品質で得られる製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、溶液重合にて高分子量ポリアミドを製造する際に、重合工程のポリアミドの物性等を近赤外分光分析計を用いて短時間に精度良く測定し、反応条件を迅速に、かつ精度良く制御することで、製造される高分子量ポリアミドの品質を安定化できることを見だし、本発明を完成させた。

【0015】すなわち、本発明は、キシリレンジアミンまたはビスアミノメチルシクロヘキサンを80モル%以上含むジアミンと、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸を80モル%以上含むジカルボン酸とを原料モノマーとした溶液重合法によるポリアミドの製造方法であって、近赤外分光分析計を用いて重合工程における(A)反応内容物中の原料モノマー(未反応モノマーと反応したモノマーを含む。以下同じ)であるジアミンとジカルボン酸のモル比の測定、及び(B)反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、溶液粘度から選ばれた少なくとも一つ以上の測定を行い、これらの測定値から、反応内容物の当該モル比を必要に応じて所望のモル比に調節すると共に、重合工程の圧力・温度条件の切替え、および重合反応終了点の判断を行うことを特徴とするポリアミドの製造方法に関する発明である。

【0016】以下に本発明を詳しく説明する。本発明におけるポリアミドの原料モノマーであるジアミンは、キシリレンジアミンを80モル%以上含むジアミンまたはビスアミノメチルシクロヘキサンを80モル%以上含むジアミンであり、キシリレンジアミンとビスアミノメチルシクロヘキサンの合計量が80モル%以上含むジアミンも本発明に含まれる。キシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンおよびオルソキシリレンジアミンを挙げることができ、これらの一種もしくは二種以上を含むものであってもよいが、これらの中でもメタキシリレンジアミンを70モル%以上含むものが成形材又は包装材として特に好ましい。またビスアミノメチルシクロヘキサンとしては、

1, 2-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを挙げることができ、これらの一種もしくは二種以上を含むものであってもよいが、これらの中でも1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを70モル%以上含むものが成形材又は包装材として特に好ましい。

【0017】キシリレンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン以外のポリアミド原料モノマーとしては、特に限定されないが、(1) カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタムなどのラクタム、(2) 1, 1-アミノウンデカン酸、1, 2-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸、(3) ジアミンモノマーとしてトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、オルソフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミンなどのジアミンが例示できる。

【0018】本発明におけるポリアミドの原料モノマーであるジカルボン酸は、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸を80モル%以上含むジカルボン酸であり、具体的には、アジピン酸、スベリン酸、ドデカン酸、エイコジオン酸等のジカルボン酸が例示できるが、これらの中でもアジピン酸が成形材又は包装材として特に好ましい。炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸モノマーとしては、特に限定されないが、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸を挙げることが出来る。

【0019】熔融重合中における重合反応の促進と劣化の抑制のため、ポリアミドにリン化合物を添加することも出来る。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩またはエステル化合物を使用できる。リン酸塩としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸マンガン、リン酸ニッケル、リン酸コバルトなどを例示でき、リン酸エステルとしては、リン酸メチルエステル、リン酸エチルエステル、リン酸イソプロピルエステル、リン酸ブチルエステル、リン酸ヘキシルエステル、リン酸イソデシルエステル、リン酸デシルエステル、リン酸ステアリルエステル、リン酸フェニルエステルなどが例示できる。亜リン酸塩としては、亜リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、亜リン酸ニッケル、亜リン酸コバルトなどを例示でき、亜リン酸エステルとしては、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸エチルエステル、亜リン酸イソプロピルエステル、亜リン酸ブチルエステル、亜リン酸ヘキシルエステル、亜リン酸イソデシルエステル、亜リン酸デシルエステル、亜リン

酸ステアリルエステル、亜リン酸フェニルエステルなどが例示できる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルトなどを例示できる。これらのリン化合物は単独、または組み合わせて用いてもよい。

【0020】上記リン化合物の添加方法は、ポリアミドの原料であるナイロン塩水溶液に添加する方法、ジアミン又はジカルボン酸に添加する方法、または熔融重合中に添加する方法などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】本発明における熔融重合装置は特に制限がなく、重合装置として用いることができる構造を有するものであれば回分式重合装置、及び連続式重合装置のいずれでも良いが、重合工程後期における重合を効率的に進行させるため減圧条件下で重合を行う場合には耐圧設計された重合装置を用いることが望ましい。また、重合工程後期における高粘度のポリアミドを高効率で攪拌または押し出すため、高粘度用の攪拌翼やスクリーが具備されていることが望ましい。

【0022】本発明の熔融重合法は公知の方法で行うことができる。すなわち、回分式重合装置を使用してナイロン塩水溶液を加圧条件下で加熱して重合させる方法、熔融したジカルボン酸にジアミンを滴下して重合させる方法、又はジカルボン酸過剰プレポリマーとジアミン過剰プレポリマーを混合して重合させる方法などが例として挙げられ、連続式重合装置を使用して、ナイロン塩水溶液を加圧条件下で加熱して重合させる方法、又はジアミンとジカルボン酸とを連続的に供給する方法が例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、回分式重合装置と連続式重合装置を組み合わせることもできる。本発明において、上記回分式重合装置、及び連続式重合装置を使用した場合も熔融重合を無溶媒下又は溶媒存在下いずれの場合でも可能であるが、無溶媒下で行うのが、反応を制御する上で望ましい。

【0023】熔融重合法はポリアミドの融点以上の反応温度で行われるが、ポリアミドの特性として熱劣化による着色を受けやすいためあまり高すぎる温度は好ましくなく、通常170~290℃の温度域から選択される反応温度にて行われる。反応時間はポリアミドが目的とする分子量に到達するように設定されるが、170~290℃の反応温度域においては少なくとも30分間以上が望ましい。

【0024】近赤外分光分析は相対分析であるため、実際の重合工程に適用する前に、近赤外スペクトルとポリアミドの物性値を相関させる検量モデルおよび検量線を予め作成する必要がある。検量モデルおよび検量線は15個以上、さらに好ましくは20個以上の検量線作成用サンプルの近赤外スペクトルを測定した上で、予め別の

手段で直接分析しておいた物性値と得られた近赤外スペクトルとを多重線形回帰法あるいは部分最小自乗法などの多変量解析を用いて解析し、相関関係を求めることで作成される。多変量解析には市販のケモメトリクスソフトウェアを使用することができる。

【0025】本発明においては、上記のような重合工程において熔融状態のポリアミドに近赤外分光分析計を用いて近赤外光を照射し、得られた近赤外スペクトルと予め作成してある検量モデルおよび検量線とから解析装置を用いてモノマーモル比、分子量、相対粘度、熔融粘度などの諸物性を算定し、それに応じて重合工程におけるモル比を必要に応じて制御すると共に、重合工程の圧力・温度条件の切替え、及び重合反応終了点を判断する。

【0026】本発明で用いられる近赤外分光分析計は、700nm～2500nmの範囲にてスペクトルを測定でき、かつ測定したスペクトルを多変量解析できる解析装置を有しているものであれば特に制限はない。解析装置は近赤外分光分析計に内蔵されていても良いし、オンラインで接続されていれば遠隔にあってよい。また分光方法は特に制限がなく、回折格子を用いる方法、フーリエ変換を用いる方法、音響光学分光を用いる方法が例として挙げられる。また、ノイズレベルに関しては $80 \times 10^{-6} \text{ Abs}$ （絶対値）以下であることが好ましく、それ以上の場合では測定精度が低下する可能性がある。

【0027】重合工程の適宜な場所には近赤外光をポリアミドに照射するプローブやセルなどの測定端子が設置される。測定端子の設置方法は特に制限されないが、熔融重合装置内部に直接測定端子を設置する方法、熔融重合装置に外部循環用バイパスを設け、そこに測定端子を設置する方法などを例として挙げることができる。

【0028】測定端子と近赤外分光分析計は光ファイバーで接続されており、近赤外光は光ファイバーを通じて熔融状態のポリアミドに照射され、透過した光は光ファイバーを通じて検出器に導かれる。これにより、近赤外光のエネルギーロスを抑制することが可能であると共に、近赤外分光分析計本体を測定端子から離れた位置に設置できるため遠隔操作が可能となる。上記方法により得られた近赤外スペクトルは解析装置にて多変量解析され、ポリアミドの物性がリアルタイムで測定される。このようにして重合工程におけるポリアミドの物性をリアルタイムかつオンラインで把握できるため、種々の外乱要因にて変動する反応条件に対して迅速に対応することが可能となる。

【0029】本発明において、上記近赤外分光分析計を用いて重合工程における（Ａ）反応内容物中のモル比の測定、及び（Ｂ）反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、熔融粘度から選ばれた少なくとも一つ以上の測定を行う。

【0030】上記（Ａ）反応内容物中の原料モノマーであるジアミンとジカルボン酸のモル比の測定を行う必要

があるのは、ポリアミドの分子量増加速度はモル比依存性があるため、モル比を必要に応じて所望の値にすることにより分子量増加速度を制御することができるからである。

【0031】上記（Ｂ）反応内容物の水分濃度、カルボキシル基末端濃度、アミノ基末端濃度、分子量、相対粘度、熔融粘度から選ばれたいずれか一つ以上の測定を行う必要があるのは、ポリアミドが所望の重合度に到達したかどうかを見極めることができるからであり、重合工程の圧力・温度条件の切替えや重合終了点の判断を間違えることなく行うことができる。

【0032】上記（Ａ）および（Ｂ）の測定値を用いて反応内容物中のモル比を制御すると共に、重合工程の圧力・温度条件の切替えや重合終了点の判断を行えば、所望の品質のポリアミドを安定的に製造することが可能となる。

【0033】本発明は、熔融重合により得られるポリアミドの分子量が8000～30000の範囲のものを得る場合に効果を認めることができる。当該範囲の分子量のポリアミドを得るには、モル比を1近傍に制御して分子量増加速度を速くする必要があり、それに伴って重合工程の切替え点や終了点の判断がより困難となるが、近赤外分光分析を用いることによりモル比の制御および重合度の制御を迅速かつ容易に行うことができる。

【0034】次に、本発明のより詳細な実施形態を図面に基づいて説明する。本発明の製造方法が好適に実施できるプロセスを示す概念図を図1、図2に示す。図1は回分式熔融重合の場合を、また図2は連続式熔融重合の場合の概念図を示す。

【0035】例えば、図1の場合ではモル比は次の様に制御される。すなわち、回分式熔融重合装置（5）の内部には近赤外分光分析計の測定端子（4）が取り付けられており、測定端子（4）は重合工程における熔融状態のポリアミドに近赤外光を連続的に照射し、その透過光が光ファイバーを通して近赤外分光分析計（3）に導かれる。近赤外分光分析計（3）に内蔵された検出器にて透過光から近赤外スペクトルを検出し、得られた近赤外スペクトルから近赤外分光分析計（3）に内蔵された解析装置にてモル比を求める。そして、求められたモル比値を制御用コンピュータ（1）に送り、その値に基づいてジアミンタンク（8）およびジカルボン酸タンク

（9）に取り付けられた原料供給量調節器（7）をフィードバック制御することで目標のモル比に制御する。

【0036】また図1の場合ではポリアミドの分子量は次の様に制御される。すなわち、得られた近赤外スペクトルから近赤外分光分析計（3）に内蔵された解析装置にて分子量を求める。求められた値を制御用コンピュータ（1）に送り、その値に基づいて反応終了時間の判断を行うことで目標の分子量に制御する。

【0037】一方、図2の場合ではモル比は次の様に制

御される。すなわち、初期重合装置（５）の出口部には近赤外分光分析計の測定端子（４）が取り付けられており、測定端子（４）は出口部における熔融状態のポリアミドに近赤外光を連続的に照射し、その透過光が光ファイバーを通して近赤外分光分析計（３）に導かれる。近赤外分光分析計（３）に内蔵された検出器にて透過光から近赤外スペクトルを連続的に検出し、得られた近赤外スペクトルから近赤外分光分析計（３）に内蔵された解析装置にてモル比を求める。そして、求められたモル比値を制御用コンピュータ（１）に送り、その値に基づいてジアミンタンク（８）およびジカルボン酸タンク

（９）に取り付けられた原料供給量調節器（７）をフィードバック制御すると共に、中期重合装置（１４）に取り付けられたモル比調節用タンク（１０、１１）の供給量調節器（１２）をフィードフォワード制御することで目標のモル比に制御する。

【００３８】また、図２の場合ではポリアミドの分子量は次の様に制御される。すなわち、初期重合装置（５）の出口部に取り付けられた近赤外分光分析計の測定端子（４）にて測定される近赤外スペクトルから、出口部における分子量を求め、求められた値を制御用コンピュータ（１）に送り、その値に基づいて送液ポンプ（１３）をフィードフォワード制御する。また同様に、中期重合装置（１４）の出口部に取り付けられた近赤外分光分析計の測定端子（１５）にて測定される分子量に基づいて送液ポンプ（１６）をフィードフォワード制御する。このように、送液ポンプを制御して重合装置内の滞留時間を制御することで目標の分子量に制御する。中期重合装置（１４）にて所望分子量に到達しない場合には、後期重合装置を設置してさらに重合を進めることもできる。その場合には、測定端子（１５）にて測定される物性値に基づいて後期重合装置における反応条件がフィードフォワード制御される。

【００３９】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明における評価のための測定および分析は以下の方法で行った。

【００４０】（イ）近赤外スペクトル

近赤外分光分析計には、ユーオーピー ガイデッド ウェーブ（UOP GUIDEDWAVE）社製、インサイト（InSite）ⅠⅤを用いた。また測定端子には、同社製、シングルサイデッド トランスミッション（Single-Sided Transmission）（以下「SST」という）プローブを用いた。近赤外分光分析計と測定端子を光ファイバーで接続し、測定端子を熔融重合装置に挿入してスキャン回数９回にて近赤外スペクトルを測定した。

【００４１】（ロ）近赤外スペクトルの多変量解析
多変量解析には、カモ社（Camo）製、ケモメトリクスソフトウェア「ジアンスクランブラー（The Unscrambler）」を用いて、ポリアミドの物性に相関のある波長

領域１０５０～２１００nmを多重線形回帰法あるいは部分最小自乗法により解析した。

（ハ）アミノ末端基濃度

ポリアミド０．３～０．５gを精秤し、フェノール/エタノール混合溶液（混合容積比４：１）３０mlに室温で搅拌溶解した。完全に溶解したあと搅拌しつつ０．０１モル／ｌ塩酸水溶液で中和滴定して求めた。

【００４２】（ニ）カルボキシル末端基濃度

ポリアミド０．３～０．５gを精秤し、ベンジルアルコール３０mlに窒素気流下、１６０～１８０℃で搅拌溶解した。完全に溶解したあと、窒素気流下で８０℃まで冷却し、搅拌しつつメタノールを１０ml加え、０．０１モル／ｌ水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた。

【００４３】（ホ）モル比

アミノ末端基濃度およびカルボキシル末端基濃度とアミノ末端基の反応率の関係から算出した。

（ヘ）数平均分子量

アミノ末端基及びカルボキシル末端基の滴定定量値から次式により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

但し、 $[\text{NH}_2]$ はアミノ末端基濃度、 $[\text{COOH}]$ はカルボキシル末端基濃度を表し、単位はモル／gである。

【００４４】実施例１

（１）検量モデルおよび検量線の作成

回分式熔融重合にてポリメタキシリレンアジパミド（以下ナイロンM×D6という）を製造する際に、SSTプローブを重合装置内に直接挿入し、重合工程における熔融状態のポリアミドの近赤外スペクトルを１バッチあたり２～４点ずつ経時的に測定すると共に、１点の測定が終了すると同時に毎回サンプリングを行い、得られたサンプルの滴定分析によりアミノ末端基濃度、カルボキシル末端基濃度、モル比、数平均分子量を求めた。このようなサンプル採取を１１バッチ行い、合計２６点のサンプルセットを検量線作成用サンプルとした。各サンプルの近赤外スペクトルと対応する滴定分析値とを部分最小自乗法により解析して検量モデルと検量線を一旦作成した。次に、検量線との相関が良くない幾つかのサンプルをアウトライヤとして除き、それ以外の全サンプルについて再び解析を行って検量モデルと検量線を作成した。モル比および数平均分子量に関する近赤外分光による予測値と滴定による実測値の検量線を図３および図４に示す。得られた検量線は、モル比については相関係数＝０．９９９７、予測標準誤差（SEP）＝０．０００７６であり、数平均分子量については相関係数＝０．９６１２、予測標準誤差（SEP）＝１４５６であり、両方とも明確な相関関係を示した。

【００４５】（２）熔融重合

図１に示す様な回分式熔融重合装置にてナイロンM×D

6の合成を行った。ポリアミドの数平均分子量が6000前後となる重合工程中期以降において、熔融状態のポリアミドに近赤外光を照射し、得られた近赤外スペクトルと予め作成した検量モデルおよび検量線を用いてモル比と数平均分子量を測定すると共に、この測定値に基づいて目標のモル比および数平均分子量となるように、ジアミンまたはジカルボン酸の追加添加量と反応時間の算定を行いながら重合した。近赤外分光分析計による測定開始から追加添加量と反応時間の算定終了までの時間は3分以内であり、モル比と数平均分子量の制御を十分迅速に行うことができた。反応終了後のポリアミドの数平均分子量は15000であった。

【0046】実施例2

実施例1と同様の方法により、メタキシリレンジアミンの代わりに、ビスアミノメチルシクロヘキサンを用いて、重合反応を行った。ポリアミドの数平均分子量が6000前後となる重合工程中期以降において、熔融状態のポリアミドに近赤外光を照射し、得られた近赤外スペクトルと予め作成した検量モデルおよび検量線を用いてモル比と数平均分子量を測定すると共に、この測定値に基づいて目標のモノマーモル比および数平均分子量となるように、ジアミンまたはジカルボン酸の追加添加量と反応時間の算定を行いながら重合した。近赤外分光分析計による測定開始から追加添加量と反応時間の算定終了までの時間は3分以内であり、モル比と数平均分子量の制御を十分迅速に行うことができた。反応終了後のポリアミドの数平均分子量は、14500であった。

【0047】

【発明の効果】 熔融重合にてポリアミドを製造する際に、重合工程のポリアミドの物性等を近赤外分光分析計を用いて精度良くリアルタイムで測定することにより、重合工程の反応条件の制御を自動的かつ速やかに行うこ

とができる。その結果、所望のポリアミドを高効率かつ安定した品質で得られるため、工業上きわめて優位な製造方法となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法における重合工程に適用可能な回分式熔融重合装置の概念図を示す。

【図2】 本発明の製造方法における重合工程に適用可能な連続式熔融重合装置の概念図を示す。

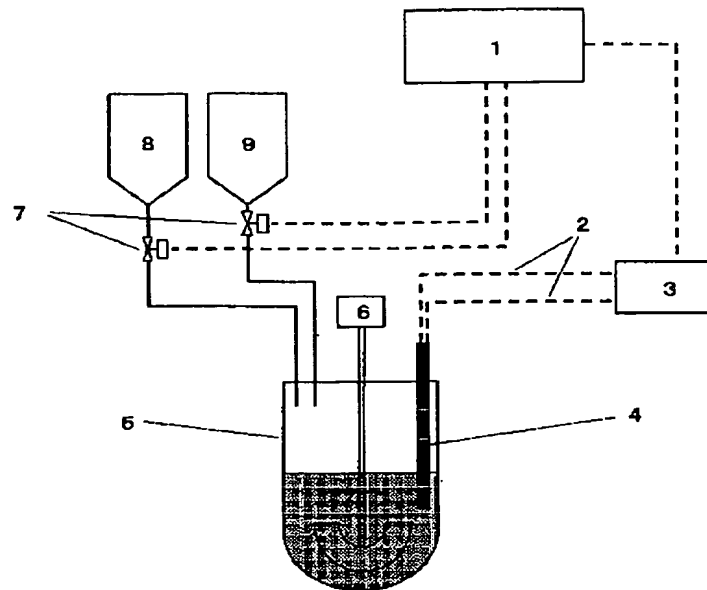
【図3】 反応内容物中の原料モノマーであるジアミンとジカルボン酸のモル比の測定について、滴定分析による実測モル比と近赤外分光分析による予測モル比との検量線。

【図4】 反応内容物の数平均分子量について、滴定分析による実測の数平均分子量と近赤外分光分析による予測の数平均分子量との検量線。

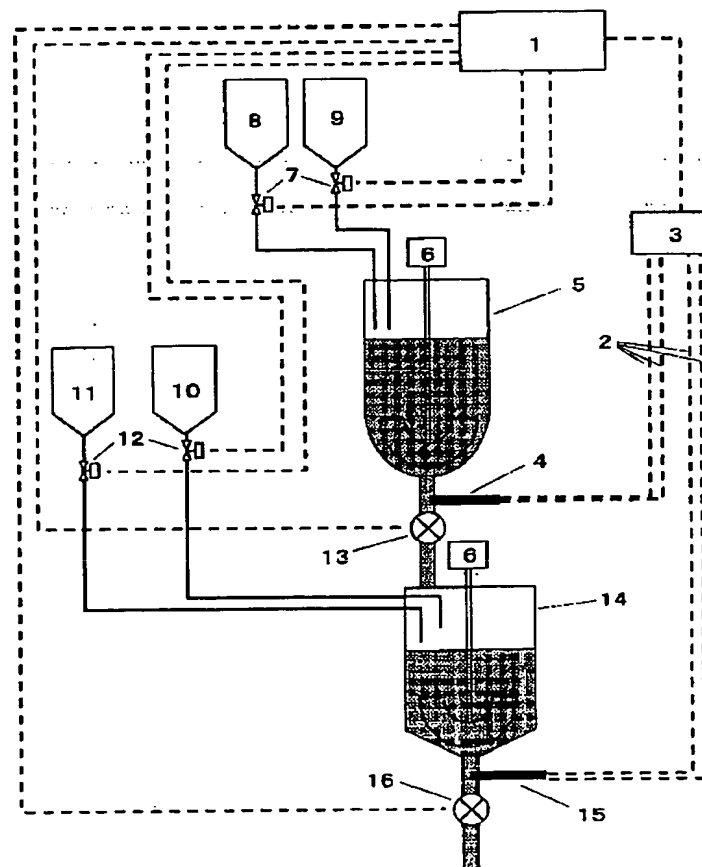
【符号の説明】

- 1 制御用コンピュータ
- 2 光ファイバー
- 3 近赤外分光分析計
- 4 測定端子（プローブ）
- 5 重合装置
- 6 攪拌機
- 7 原料供給量調節器
- 8 ジアミン原料タンク
- 9 ジカルボン酸原料タンク
- 10 モル比調節用ジアミンタンク
- 11 モル比調節用ジカルボン酸タンク
- 12 供給量調節器
- 13 送液ポンプ
- 14 重合装置
- 15 測定端子（プローブ）
- 16 送液ポンプ

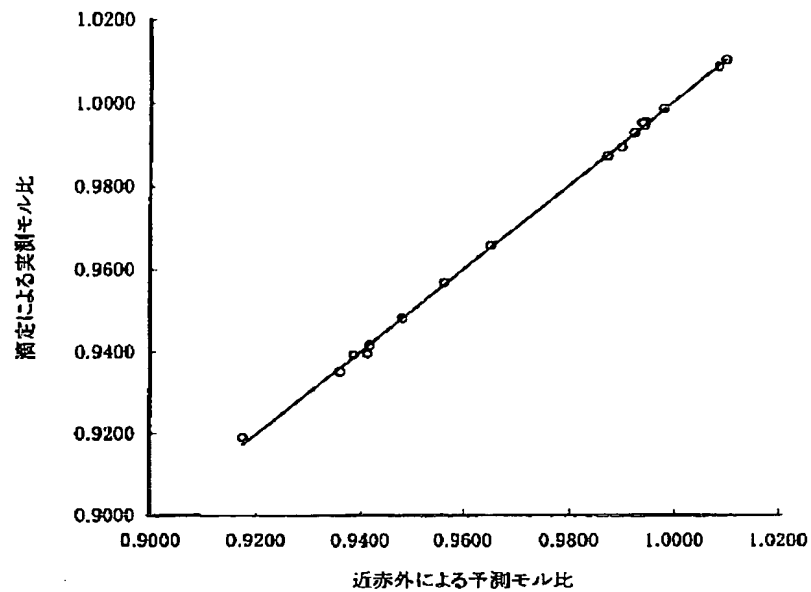
【図 1】



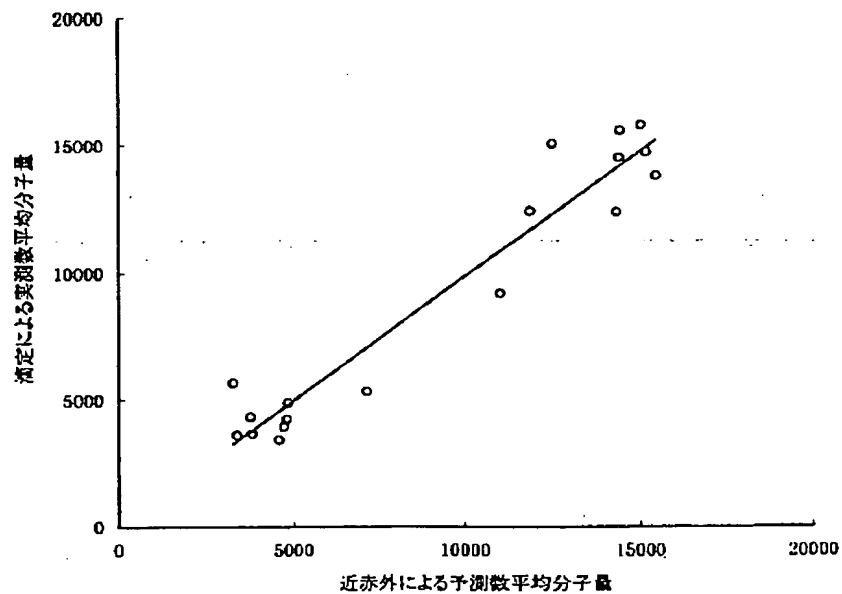
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 DC14 DC15
 EB08 EB09 EB10 EC14 EC44
 EC47 EC48 EE43A EE44A
 FB03 FB05 FC03 FC05 GA12
 GA20 GB02 GB03 GB11 GB20
 JA01 JA12 JA13